

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/052675

International filing date: 09 June 2005 (09.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 029 217.5
Filing date: 16 June 2004 (16.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 18 July 2005 (18.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 029 217.5

Anmeldetag: 16. Juni 2004

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Mehrschichtfolie

IPC: B 32 B, C 09 J, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Mehrschichtfolie

Die vorliegende Erfindung hat eine Mehrschichtfolie zum Gegenstand, die mindestens eine Schicht aus einem Polyamid (PA) sowie einen speziellen Haftvermittler enthält und die zur
5 Verbindung mit ABS als Substratmaterial geeignet ist.

Das derzeitige Standardverfahren zur Dekoration von Außenflächen an Automobilen ist das Lackieren. Diese Vorgehensweise verursacht jedoch zum einen hohe Fertigungskosten, die durch die Vorhaltung eines spezifischen Maschinenparks und den verbundenen
10 Bedienaufwand beim Automobilhersteller bedingt sind, zum anderen wird hierdurch die Umwelt belastet. Eine Umweltbelastung resultiert beispielsweise aus freiwerdenden Lösungsmittelbestandteilen der eingesetzten Lacke sowie aus dem Anfall von Farbresten, die einer geordneten Entsorgung zugeführt werden müssen.

15 Ferner kommt hinzu, dass das Lackieren nur in begrenztem Maße geeignet ist, die Oberflächen von Kunststoffbauteilen zu dekorieren, die in den letzten Jahren im Automobilbau wegen der Gewichts- und Kostenersparnis an Beliebtheit gewonnen haben.

Der Lackierprozess von Kunststoffbauteilen als Komponenten der Karosserie ist zwar
20 beispielsweise on-line führbar, wobei das Kunststoffteil der gleichen Lackierbehandlung unterzogen wird wie die metallischen Komponenten. Dies führt zu einer einheitlichen Farbe, bringt aber infolge der hier üblichen kathodischen Tauchlackierung hohe Temperaturen mit sich, die die Materialauswahl erschweren. Außerdem muss eine Haftung der Lackrezeptur in gleicher Weise auf den sehr unterschiedlichen Substraten gewährleistet sein. Wird der
25 Lackierprozess der Kunststoffteile in einem separaten Schritt (sogenannte off-line-Lackierung) durchgeführt, der für Kunststoffe günstigere Prozessbedingungen beinhaltet, tritt die Problematik des color-matching auf, das heißt, der am Metall realisierte Farbton muss genau getroffen werden. Dies ist jedoch aufgrund der Unterschiede in Substrat, verwendbarer Basislackrezeptur und Prozessbedingungen sehr schwierig zu erreichen. Im Falle einer durch
30 das Design vorgegebenen Farbdifferenz bleibt als gravierender Nachteil die Vorhaltung einer zweiten Lackiereinrichtung für die Kunststoffteile und der damit verbundene Aufwand, wobei

auch ein zusätzlicher Zeitbedarf für die Fertigung des Automobils einzubeziehen ist. Die direkte Verwendung der unbehandelten, in der Regel spritzgegossenen Kunststoffteile ist unter ästhetischen Gesichtspunkten unvorteilhaft, da hier prozessbedingte Fehler der Oberfläche, wie etwa Bindenähte, Lufteinschlüsse, aber auch notwendige verstärkende Füllstoffe wie Glasfasern deutlich wahrnehmbar sind. Dies ist im Sichtbereich nicht tolerabel. Folglich muss eine Verbesserung der Oberflächenqualität vorgenommen werden, beispielsweise im Zuge einer Lackierung, wobei oft eine arbeitsintensive Vorbehandlung durch Schleifen und die Aufbringung eines Primers in dickeren Schichten nötig wird.

- 10 Ein Vorschlag zur Abhilfe besteht in der Verwendung von mehrschichtigen Kunststofffolien, die zur Abdeckung der Bauteile eingesetzt werden und nicht mehr lackiert werden müssen. Der Verbund zwischen Substrat und dekorierender Folie kann hierbei durch eine Reihe von Fertigungsverfahren realisiert werden. Die Folie kann beispielsweise mit dem Substrat verpresst werden oder man wählt ein Hinterspritzverfahren, bei dem die Folie bei der
- 15 Bauteilherstellung in das Spritzgießwerkzeug eingelegt wird. Das Konzept einer Folie als Dekorträger kommt darüber hinaus einem Trend zur Individualisierung gestalterischer Elemente am Automobil entgegen. Diese Tendenz führt nämlich in der Fertigung zu einer größeren Palette von Modellen, die aber in der Anzahl der jeweils gefertigten Bauteile pro Serie reduziert ist. Da der Einsatz von Folien schnelle, problemlose Designwechsel erlaubt,
- 20 kann dieser Herausforderung hiermit begegnet werden. Wichtig ist hierbei, dass durch die Folie die in der Automobilindustrie geforderten Standards hinsichtlich Oberflächeneigenschaften (Class A Oberfläche), Beständigkeit gegenüber Medien und optischem Eindruck erfüllt werden.

- 25 Derartige Dekorfolien sind im Prinzip bekannt. Die EP 0 949 120 A1 beispielsweise beschreibt Dekorfolien mit Polyalkylmethacrylat als Basisschicht, die auch zusätzlich eine substratseitige Stützsicht aus Polyamid enthalten können, während aus der WO 94/03337 Dekorfolien bekannt sind, deren Basisschicht aus einer Vielzahl alternativer Polymere, darunter auch Polyamid, bestehen kann.

30

Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils, beispielsweise Schlagzähigkeit und Chemikalienbe-

ständigkeit, sind Polyamide, insbesondere Polyamide auf Basis von PA12 oder PA612, für die Herstellung derartiger Dekorfolien gut geeignet. Lacksysteme zeigen im Grundsatz eine Neigung zu sprödem Bruchverhalten. Wird ein in dieser Form dekoriertes Kunststoffbauteil einer Schlagbeanspruchung ausgesetzt, tritt eine Weiterleitung des Risses von der Lackschicht in das darunterliegende Substrat auf, was zu tieferreichenden Schäden führt. Durch den Einsatz insbesondere von kälteschlagzähen Materialien in einer das Substrat bedeckenden Dekorfolie wird hingegen eine Verletzung von Außenhaut und Substrat vermieden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im selben Zuge eine ausreichende Chemikalienbeständigkeit, insbesondere gegenüber Kraftstoffen, Ölen und Fetten, realisiert werden muss. Diese Anforderungen werden von Polyamiden wie beispielsweise PA 12, PA 11 oder PA 612 erfüllt. Polyamide, die aliphatische Strukturen enthalten, zeigen darüber hinaus ein günstiges UV-Alterungsverhalten. Dies bedeutet, dass eine nur geringe Vergilbungsneigung besteht, die im Laufe der Lebenszeit eines Automobils nicht zu unerwünschten Farbänderungen führen kann. Diese Kombination von Eigenschaften ist bei anderen Kunststoffen so nicht darstellbar. Neben günstigen Eigenschaften des dekorierten Formteils muss zudem auch die Eignung einer derartigen Folie im Hinblick auf ökonomisch vorteilhafte Verarbeitungsmethoden berücksichtigt werden. Hier ist bei Polyamiden das gute Verhalten beim Tiefziehen besonders hervorzuheben. Dies resultiert aus einer inhärent hohen Reißdehnung der Polyamidwerkstoffe, die sie von anderen Materialien positiv abhebt.

Als Aufgabe im Gesamtzusammenhang der Anwendung stellt sich die Auffindung eines geeigneten Haftvermittlers, der die Anbindung der Polyamidschicht an das Substrat erlaubt. Ein häufig genutztes Substratmaterial ist ABS oder dessen Blend mit Polycarbonat (PC), das in manchen Fällen durch Glasfasern oder andere Füllstoffe verstärkt ist. Der Haftvermittler muss dafür geeignet sein, in einem Coextrusionsverfahren zu einer Schicht innerhalb einer Mehrschichtfolie verarbeitet zu werden. Der Verbund dieser Mehrschichtfolie mit dem Substratmaterial kann dann beispielsweise durch Hinterspritzen oder Verpressen hergestellt werden. Sowohl bei der Coextrusion zur Mehrschichtfolie als auch beim Hinterspritzen oder Verpressen gilt, dass hier erhöhte Anforderungen an die Haftfähigkeit des Haftvermittlers gestellt sind, da keine erzwungene Durchmischung der Komponenten stattfindet, die über kontinuierliche Oberflächenerneuerung eine vollständige Abreaktion reaktiver Gruppen an der

Phasengrenzfläche ermöglicht. Zudem ist beispielsweise beim Hinterspritzen die Temperatur in der Kontaktzone der Fügepartner nur für kurze Zeit ausreichend hoch, um eine Verbundbildung zu erreichen. Die beiden vorgenannten Schriften bieten zur Lösung dieser Aufgabe keine Hilfestellung.

5

Die US 3 561 493 offenbart, dass zwei Schichten aus verschiedenen Polymeren durch eine Zwischenschicht, die aus einer Mischung dieser Polymeren besteht, mittels Coextrusion verbunden werden können. Diese Lehre ist aber nicht auf das System Polyamid/ABS übertragbar. Die Aussage der US 3 561 493 gilt nur für ein mehrschichtiges Rohrsystem, in welchem eine Polyethylenschicht mit einem PA 11 durch den Einsatz eines Blends aus beiden Materialien zur Haftung gebracht wird. Der Versuch, diese Lehre auf die Verbundbildung zwischen Polyamid oder einem hiervon abgeleiteten Polyetherblockamid und ABS zu übertragen, scheiterte, da sich keine Zusammensetzung finden ließ, die eine ausreichende, verlässliche Haftung zu beiden Materialien gewährleistete.

15

Weiterhin sind in der EP 0 322 558 A2 Blends aus amorphem Polyamid und ABS beschrieben. Die EP 0 601 752 A1 schildert die Verwendung dieser Blends als Haftvermittler für das System amorphes PA/ABS. Diese Haftvermittlercompounds können in coextrudierten Mehrschichtfolien zum Einsatz kommen. Versuche haben jedoch gezeigt, dass dieses Konzept bei semikristallinen Polyamiden wie z. B. PA12 oder von PA12 abgeleitetem Polyetherblockamid (PEBA) nicht mit Erfolg angewandt werden kann, da durch derartig zusammengesetzte Blends im gewünschten Verbundsystem keine verlässliche Haftung zu beiden Materialien erzielt wird.

25 Es bestand folglich die Aufgabe, einen coextrudierten Haftvermittler für die Anbindung von Polyamiden generell und insbesondere von Polyamiden auf Basis von PA12 an ABS zu entwickeln.

Diese und weitere, im Folgenden ersichtliche Aufgaben werden durch die Verwendung eines Haftvermittlers zur Herstellung eines Verbundes zwischen

30 I. einer Schicht aus einer Polyamidformmasse und

II. einem Teil aus einer ABS-Formmasse

gelöst, wobei der Haftvermittler 2 bis 100 Gew.-% eines Copolymeren enthält, das folgende Monomereinheiten enthält:

5

1. Etwa 70 bis etwa 99,9 Gew.-% an Monomereinheiten, die sich von vinylischen Verbindungen herleiten, die ausgewählt sind aus Acrylsäurederivaten, Methacrylsäurederivaten und Vinylaromaten, sowie
2. etwa 0,1 bis etwa 30 Gew.-% an Monomereinheiten, die eine funktionelle Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus einer Carbonsäureanhydridgruppe, einer Epoxidgruppe und einer Oxazolingruppe.

Das Polyamid der Schicht gemäß I. unterliegt keiner Einschränkung. In erster Linie kommen hierbei aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA46, PA66, PA88, PA610, PA612, PA810, PA1010, PA1012, PA1212, PA6, PA7, PA8, PA9, PA10, PA11 und PA12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von einer α,ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im übrigen sei verwiesen auf H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff., VDI-Verlag, 1976.)

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2.6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethyldiamin, Hexamethyldiamin oder ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw. Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls eingebaut sein.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194).

- 5 Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben werden. Weitere geeignete Polyamide sind Poly(etheresteramide) bzw. Poly(etheramide);
10 derartige Produkte werden z. B. in den DE-OSS 25 23 991, 27 12 987 und 30 06 961 beschrieben.

- Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch enthalten. Weiterhin können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern
15 diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylen, Polyoctenylen, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748) oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien-
20 oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$, wobei der Kern vernetzt sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685).

- Der Polyamidformmasse können die für Polyamide üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B.
25 Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Füllstoffe, insbesondere zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Verstärkungsfasern, Pigmente oder ähnliches zugefügt werden. Die Menge der genannten Mittel ist so zu dosieren, dass die gewünschten Eigenschaften nicht ernsthaft beeinträchtigt werden.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die Monomereinheiten des Polyamids, die sich von Diamin, Dicarbonsäure bzw. Lactam (oder Aminocarbonsäure) herleiten, im

Durchschnitt mindestens 8 C-Atome und besonders bevorzugt mindestens 9 C-Atome.

Die Schicht aus der Polyamidformmasse kann nach allen technisch gebräuchlichen Methoden hergestellt werden, besonders vorteilhaft durch Extrusion bzw. Coextrusion.

5

ABS-Polymere sind seit langem Stand der Technik und in Form vieler Handelstypen verfügbar. Sie sind im wesentlichen aus Acrylnitril, Butadien und Styrol zusammengesetzt; dieses Dreimonomersystem kann in großem Umfang variiert werden, um die jeweiligen Anforderungen zu erfüllen. Das Polymere enthält Ketten aus Polybutadien, Polyisopren, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) oder dergleichen, auf die Styrol oder bevorzugt ein Styrol-Acrylnitril-Gemisch aufgepfropft wurde; das Gemisch kann zusätzlich auch andere Comonomere wie z. B. Methylmethacrylat enthalten.

10

In typischen Fällen liegt hierbei der Kautschukanteil bei 5 bis 30 Gew.-%; die Matrix aus Styrol-Acrylnitril-Copolymer enthält üblicherweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril. Herstellungsbedingt ist zumindest ein Teil dieses Copolymers auf den Kautschuk aufgepfropft, während der Rest in freier Form vorliegt.

15

Die ABS-Formmasse kann die üblichen Additive enthalten wie z. B. Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Füllstoffe, Pigmente und Verstärkungsmittel. Daneben kann die ABS-Formmasse weitere Thermoplaste als Bestandteile enthalten, etwa Polycarbonate, Polyamide oder Polyester.

20

Ein aus dieser ABS-Formmasse bestehendes Teil wird im Rahmen der Erfindung mit der Schicht aus einer Polyamidformmasse verbunden. Dieses Teil kann flächig ausgeformt sein, wie etwa ein Karosserieteil eines Automobils, beispielsweise Dachmodul, Kotflügel, Motorhaube oder Tür. Daneben sind auch Ausführungsformen vorteilhaft, in denen längliche, mehr oder weniger gewölbte Bauteile erzeugt werden, etwa Verkleidungen, beispielsweise die Verkleidung sogenannter A-Säulen am Automobil oder Zier- und Blendleisten aller Art. Ein weiteres Beispiel sind Schutzverkleidungen für Türschwellen. Neben Anwendungen im Außenbereich des Automobils können auch Bestandteile des Interieurs vorteilhaft durch die

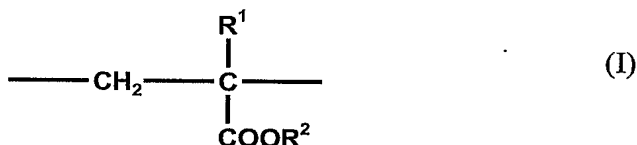
25

30

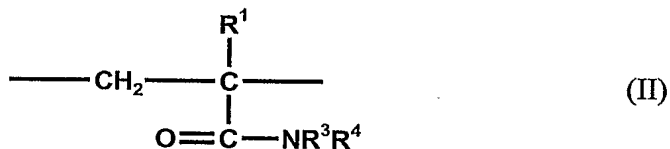
erfindungsgemäßen Folien dekoriert werden, insbesondere Zierelemente wie Leisten und Blenden, da auch im Innenraum Schlagzähigkeit und Beständigkeit gegenüber Chemikalien, beispielsweise Reinigungsmitteln, erforderlich ist. Über einen Einsatz im Automobil hinaus sind die aufgeführten Konstruktionen natürlich generell geeignet, für Dekorationselemente jeglicher Art in Außen- wie Innenanwendungen eingesetzt zu werden. In allen diesen Fällen bildet das Teil aus der ABS-Formmasse das Substrat, das mit der Mehrschichtfolie verbunden wird, oder es kann eine Schicht dieser Folie bilden, die dazu bestimmt ist, ihrerseits mit einem aus einer ABS-Formmasse bestehenden Substrat verbunden zu werden.

10 Der Haftvermittler enthält als wirksames Agens 2 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% eines Copolymeren, das bevorzugt folgende Monomereinheiten enthält:

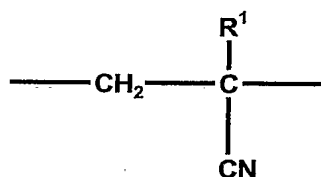
1. Etwa 70 bis etwa 99,9 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 85 bis 99 Gew.-% an Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten folgender Formeln.



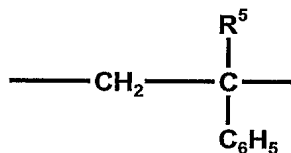
mit $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl;



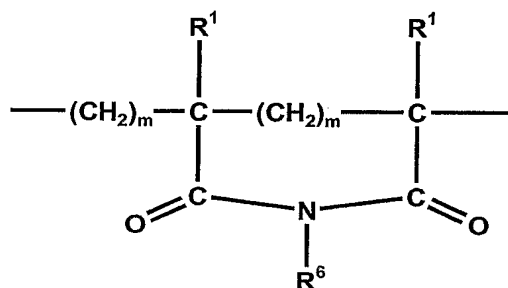
mit R^1 wie oben und R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, gleich H, Methyl oder Ethyl;



(III)

mit R^1 wie oben;

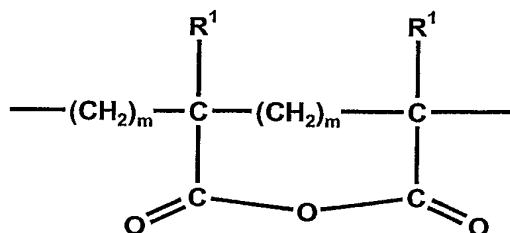
(IV)

mit $\text{R}^5 = \text{H}$ oder CH_3 ;

(V)

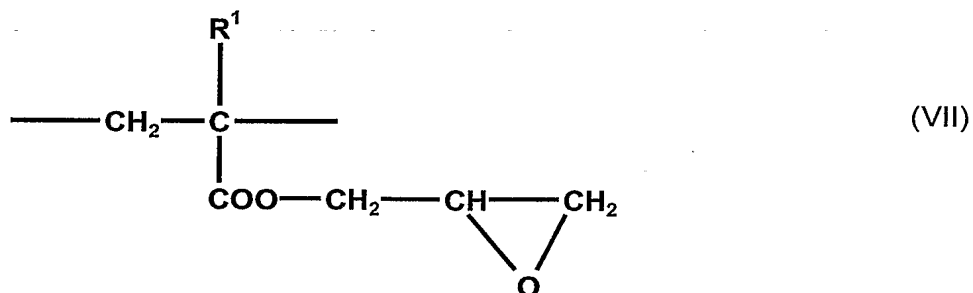
mit R^1 wie oben und $\text{R}^6 = \text{H}$, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und $m = 0$ oder 1 ;

2. etwa 0,1 bis etwa 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% an Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten folgender Formeln:

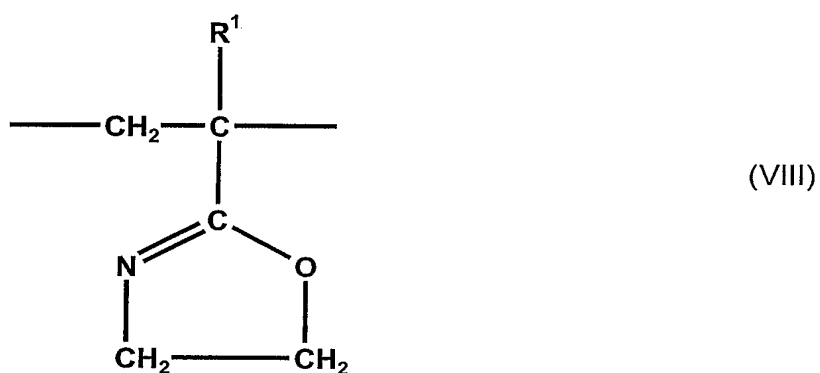


(VI)

mit R^1 und m wie oben;



mit R¹ wie oben;



mit R¹ wie oben.

Die Limitierung der Kettenlänge bei den Substituenten R¹ bis R⁶ ist darin begründet, dass längere Alkylreste zu einer erniedrigten Glasübergangstemperatur und damit zu einer verringerten Wärmeformbeständigkeit führen. Dies mag im Einzelfall in Kauf genommen werden; derartige Ausführungsformen liegen im Äquivalenzbereich der Erfindung.

Die Einheiten der Formel (I) leiten sich beispielsweise von Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, n-Propylmethacrylat oder i-Butylmethacrylat her.

Die Einheiten der Formel (II) leiten sich beispielsweise von Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid oder N,N-Dimethylacrylamid her.

Die Einheiten der Formel (III) leiten sich von Acrylnitril oder Methacrylnitril her.

5

Die Einheiten der Formel (IV) leiten sich von Styrol oder α -Methylstyrol her; diese können ganz oder teilweise durch andere polymerisierbare Aromaten wie p-Methylstyrol oder Inden ersetzt werden, die gleichwirkend sind.

10

Die Einheiten der Formel (V) leiten sich im Falle $m = 0$ von gegebenenfalls substituierten Maleinimiden her wie Maleinimid, N-Methylmaleinimid, N-Ethylmaleinimid, N-Phenylmaleinimid oder N-Methylnicotinsäureimid. Im Falle $m = 1$ leiten sie sich durch Umsetzung zweier in einem Polymeren benachbarter Einheiten der Formel (I) mit Ammoniak oder einem primären Amin unter Imidbildung her.

15

Die Einheiten der Formel (VI) leiten sich im Falle $m = 0$ von gegebenenfalls substituierten Maleinsäureanhydriden her wie Maleinsäureanhydrid oder Nicotinsäureanhydrid. Letztere können ganz oder teilweise durch andere ungesättigten Säureanhydride wie z. B. Itaconsäureanhydrid ersetzt werden, die gleichwirkend sind. Im Falle $m = 1$ leiten sie sich durch Wasserabspaltung aus zwei in einem Polymeren benachbarten Einheiten der Formel (I) ($R^2 = H$) unter Ringschluss her.

20

Die Einheiten der Formel (VII) leiten sich von Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat her und die Einheiten der Formel (VIII) von Vinyloxazolin oder Isopropenyloxazolin.

25

Vom Copolymeren sind verschiedene Ausgestaltungen bevorzugt, die folgende Einheiten enthalten:

A. 14 bis 96 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-% Einheiten der Formel (I), wobei R^2 nicht H ist;

30

0 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% Einheiten der Formel (V) mit $m = 1$;

5 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-% Einheiten der Formel (I) mit $R^2 = H$;

0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% Einheiten der Formel (VI) mit $m = 1$.

10 Bei Anwesenheit von Einheiten der Formel (V) werden derartige Copolymere als Polyacrylimide bzw. Polymethacrylimide oder manchmal auch als Polyglutarimide bezeichnet. Es handelt sich hierbei um Produkte ausgehend von Polyalkylacrylaten bzw. Polyalkylmethacrylaten, bei denen zwei benachbarte Carboxylatgruppen zu einem cyclischen Säureimid umgesetzt worden sind. Die Imidbildung wird vorzugsweise mit
15 Ammoniak bzw. primären Aminen, wie z. B. Methylamin, in Gegenwart von Wasser durchgeführt, wobei die Einheiten der Formel (VI) und ggf. Einheiten der Formel (I) mit $R^2 = H$ durch Hydrolyse mit entstehen. Die Produkte sowie ihre Herstellung sind bekannt (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York-Basel-Hongkong, S. 223 f., H. G. Elias, Makromoleküle, Hüthig und
20 Wepf Verlag Basel-Heidelberg-New York; US 2 146 209 A; US 4 246 374). Setzt man nur mit Wasser um, so erhält man Einheiten der Formel (VI) sowie ggf. saure Einheiten (I) durch Hydrolyse, ohne dass Imideinheiten (VI) gebildet werden.

B. 40 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 99
25 Gew.-% Einheiten der Formel (IV);

0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.-% Einheiten der Formel (III);

30 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% an Einheiten der Formel (VI) mit $m = 0$.

Derartige Copolymere sind auf bekannte Weise durch radikalisch initiierte Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Aromaten, ungesättigten Carbonsäureanhydriden und gegebenenfalls Acryl- bzw. Methacrylnitril zugänglich.

5

- C. 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 99 Gew.-% Einheiten der Formel (I);

10

0 bis 99,7 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 99,3 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 98 Gew.-% Einheiten der Formel (IV);

0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% an Einheiten der Formel (VI) mit $m = 0$.

15

Derartige Copolymere sind auf bekannte Weise durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Estern, gegebenenfalls aliphatisch ungesättigten Aromaten sowie ungesättigten Carbonsäureanhydriden zugänglich.

20

- D. 0,1 bis 99,7 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 99,3 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 98 Gew.-% Einheiten der Formel (I);

0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.-% Einheiten der Formel (III);

25

0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% Einheiten der Formel (VI) mit $m = 0$.

30

Derartige Copolymere sind auf bekannte Weise durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Estern, Acryl- bzw. Methacrylnitril und ungesättigten Carbonsäureanhydriden zugänglich.

E. ABS-Polymer, das 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% Einheiten der Formel (VI) mit $m = 0$ enthält. Diese können in die Ketten einpolymerisiert oder auf die Ketten aufgepfropft sein.

5 F. 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 99 Gew.-% Einheiten ausgewählt aus den Formeln (I), wobei R^2 nicht H ist, und (III),

0 bis 99,7 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 99 Gew.-% Einheiten der Formel (IV),

10 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% Einheiten der Formel (VII).

15 G. 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 99 Gew.-% Einheiten ausgewählt aus den Formeln (I), wobei R^2 nicht H ist, und (III),

0 bis 99,7 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 99 Gew.-% Einheiten der Formel (IV),

20 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% Einheiten der Formel (VIII).

Das Copolymere kann in jedem Fall zusätzlich weitere Monomereinheiten enthalten, beispielsweise solche, die sich von Maleinsäurediestern, Fumarsäurediestern, Itaconsäureestern, Vinylacetat oder Ethen herleiten, solange die gewünschte haftvermittelnde Wirkung dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

25

Der Haftvermittler kann in einer Ausführungsform ganz aus dem Copolymer bestehen; in einer Variante hiervon enthält das Copolymer einen Schlagzähmodifizier, z. B. einen Acrylatkautschuk.

30

In einer zweiten Ausführungsform enthält der Haftvermittler 2 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% des Copolymeren sowie 0,1 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 96 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% ABS.

5

In einer dritten Ausführungsform enthält der Haftvermittler 2 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% des Copolymeren sowie 0,1 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 96 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% Polyamid.

10

Gegebenenfalls ist zusätzlich ein Schlagzähmodifizier wie z. B. ein EPM-Kautschuk enthalten.

In einer vierten Ausführungsform enthält der Haftvermittler 2 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% des Copolymeren sowie

15

0,1 bis 97,9 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 86 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% ABS und zusätzlich

0,1 bis 97,9 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 86 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% Polyamid.

20

Der Haftvermittler kann die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B. Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente oder ähnliches enthalten. Die Menge der genannten Mittel ist so zu dosieren, dass die gewünschten Eigenschaften nicht ernsthaft beeinträchtigt werden.

25

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Mehrschichtfolien, die mindestens eine Schicht aus einer Polyamidformmasse sowie mindestens eine Schicht aus dem erfindungsgemäßen Haftvermittler enthalten, sowie Verbundteile, die aus einer solchen Mehrschichtfolie sowie einem Teil aus einer ABS-Formmasse zusammengesetzt sind.

30

Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Schichten aus einer Polyamidformmasse und dem anspruchsgemäßen Haftvermittler kann die Folie, je nach Anwendung, weitere Schichten enthalten, beispielsweise eine substratseitige Stützschiicht aus einer ABS-Formmasse, eine Farbschicht, eine Funktionsschicht, eine weitere Polyamidschicht und/oder einen Clearcoat.

5

Die Farbschicht kann eine Lackschicht sein; sie besteht aber, dem Stand der Technik entsprechend, bevorzugt aus einer eingefärbten Thermoplastschicht. Der Thermoplast kann ein Polyamid sein oder ein Polymeres, das mit Polyamid verträglich ist. Als Farbmittel können organische Farbstoffe oder anorganische bzw. organische Pigmente eingesetzt werden.

10

Die Funktionsschicht ist eine Schicht, die den anwendungstechnischen Erfordernissen entsprechend die Eigenschaften der Folie unabhängig von der Farbe positiv gestaltet, beispielsweise im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften oder die Beständigkeit, etwa gegenüber UV oder Wärme. Sie kann aus jeder beliebigen Formmasse bestehen, die die anwendungstechnischen Forderungen erfüllt und die erforderliche Haftung zu den benachbarten Schichten aufweist, beispielsweise aus Polyamid, Polyester oder Polycarbonat.

15

Der Clearcoat kann dem Stand der Technik entsprechend beispielsweise aus Polyamid, einem Acrylatpolymer, einem Fluorpolymer oder Mischungen daraus bestehen. Er soll die geforderten visuellen Oberflächeneigenschaften sicherstellen und die darunter liegenden Schichten schützen.

20

Beispiele für sinnvolle Schichtenkonfigurationen der erfindungsgemäßen Folie sind etwa:

25

PA / Haftvermittler (HV)

PA / HV / ABS

Funktionsschicht / PA / HV

Funktionsschicht / PA / HV / ABS

PA / Funktionsschicht / PA / HV

30

PA / Funktionsschicht / PA / HV / ABS

Clearcoat / PA / Funktionsschicht / PA / HV

Clearcoat / PA / Funktionsschicht / PA / HV / ABS

Clearcoat / Funktionsschicht / PA / HV

Clearcoat / Funktionsschicht / PA / HV / ABS

Clearcoat / Farbschicht / PA / HV

5 Clearcoat / Farbschicht / PA / HV / ABS

Clearcoat / PA / HV

Clearcoat / PA / HV / ABS

Clearcoat / eingefärbtes PA / HV

Clearcoat / eingefärbtes PA / HV / ABS

10

Die Mehrschichtfolie kann beispielsweise durch Coextrusion oder Laminieren hergestellt werden, wobei sich gegebenenfalls gemäß dem Stand der Technik ein Verarbeitungsverfahren wie Umformen, Lackieren oder Oberflächenvergütung (etwa mittels Plasmabehandlung) anschließt.

15

Zusätzlich kann auf die fertige Mehrschichtfolie eine abziehbare Schutzfolie auflaminiert werden, die als Transport- oder Montageschutz wirkt und nach der Herstellung des Verbundteils abgezogen wird.

20 Die erfindungsgemäße Folie ist wegen der ausgewogenen Balance der einzelnen Eigenschaften besonders dafür geeignet, die Anforderungen zu erfüllen, die an Materialien für Dekorfolien im Bereich Automobil-Exterieur und -Interieur gestellt werden. Durch den anspruchsgemäßen Haftvermittler wird eine verlässlich haftende Verbindung zwischen der Polyamidschicht und ABS als häufig anzutreffendem Substratmaterial sichergestellt. Dies gilt
25 sowohl für Fälle, in denen ABS durch Hinterspritzen mit dem Haftvermittler in Kontakt gebracht wird, als auch für Fälle, in denen ABS auf den Haftvermittler aufextrudiert wird, beispielsweise in einer Coextrusion, oder wo der Verbund durch Pressen, Laminieren, Hinterpressen oder Hinterschäumen erzeugt wird. Eine Haftung bleibt auch dann gewährleistet, wenn die Folie vor dem Hinterspritzen einem Umformprozess, beispielsweise
30 Thermoformen, ausgesetzt wird, oder wenn das Verbundteil nach der Herstellung umgeformt wird.

h₂

Patentansprüche:

1. Verwendung eines Haftvermittlers, der 2 bis 100 Gew.-% eines Copolymeren enthält, welches folgende Monomereinheiten enthält:

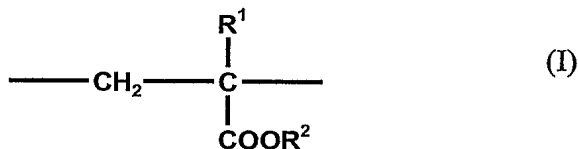
- a) 70 bis 99,9 Gew.-% an Monomereinheiten, die sich von vinyllischen Verbindungen herleiten, die ausgewählt sind aus Acrylsäurederivaten, Methacrylsäurederivaten und Vinylaromaten, sowie
- b) 0,1 bis 30 Gew.-% an Monomereinheiten, die eine funktionelle Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus einer Carbonsäureanhydridgruppe, einer Epoxidgruppe und einer Oxazolingruppe,

zur Herstellung eines Verbundes zwischen

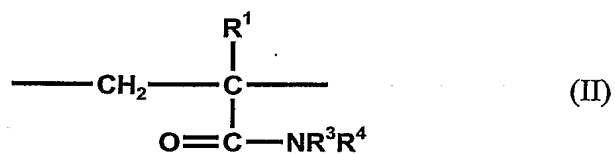
- I. einer Schicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. einem Teil aus einer ABS-Formmasse.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer folgende Monomereinheiten enthält:

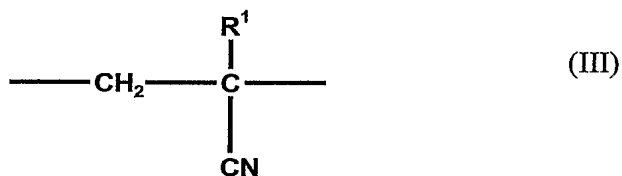
- a) 70 bis 99,9 Gew.-% an Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten folgender Formeln:



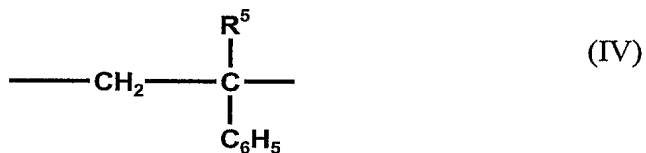
mit $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl;



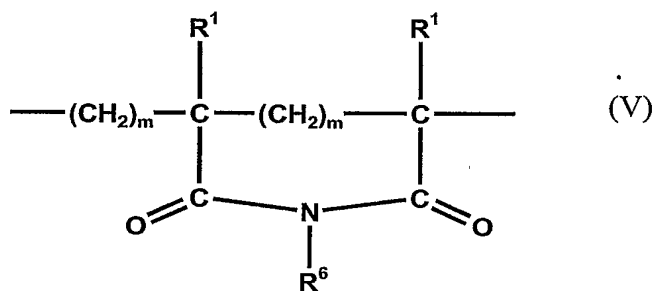
mit R^1 wie oben und R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, gleich H, Methyl oder Ethyl;



mit R^1 wie oben;

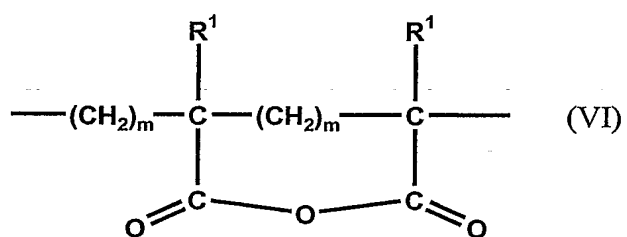


mit $\text{R}^5 = \text{H}$ oder CH_3 ;

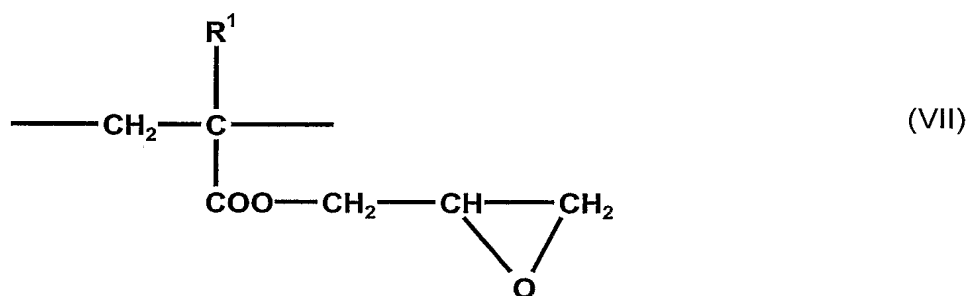


mit R^1 wie oben und $\text{R}^6 = \text{H}$, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und $m = 0$ oder 1;

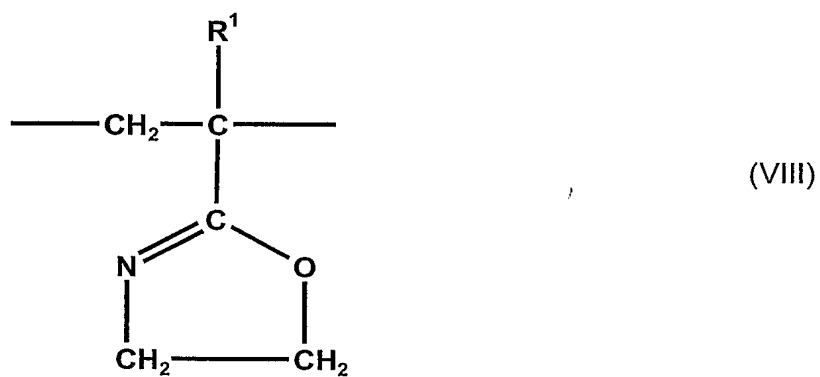
- b) 0,1 bis 30 Gew.-% an Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten folgender Formeln:



mit R^1 und m wie oben;



mit R^1 wie oben;



mit R^1 wie oben.

3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Haftvermittler

5 2 bis 99,9 Gew.-% des Copolymeren und
0,1 bis 98 Gew.-% ABS

enthält.

- 10 4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Haftvermittler

15 2 bis 99,9 Gew.-% des Copolymeren und
0,1 bis 98 Gew.-% Polyamid

enthält.

- 20 5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Haftvermittler

25 2 bis 99,8 Gew.-% des Copolymeren,
0,1 bis 97,9 Gew.-% ABS und
0,1 bis 97,9 Gew.-% Polyamid

enthält.

6. Mehrschichtfolie, die folgende Schichten enthält:

- 30 - Mindestens eine Schicht aus einer Polyamidformmasse sowie
- mindestens eine Schicht aus dem Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Mehrschichtfolie gemäß Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie eine oder mehrere weitere Schichten enthält, die ausgewählt sind aus einer ABS-Schicht, einer weiteren Polyamidschicht, einer Farbschicht, einer Funktionsschicht und einem Clearcoat.

8. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 6 und 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mehrschichtfolie durch Coextrusion oder Laminieren sowie ein gegebenenfalls sich anschließendes Verarbeitungsverfahren hergestellt wird.

9. Verbundteil, das zusammengesetzt ist aus

- einer Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 6 und 7 und
- einem Teil aus einer ABS-Formmasse.

10. Verbundteil gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die ABS-Formmasse weitere Thermoplaste als Bestandteile enthält.

11. Verbundteil gemäß einem der Ansprüche 9 und 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Teil aus einer ABS-Formmasse flächig ausgeformt ist.

12. Verbundteil gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass es ein Karosserieteil eines Automobils, eine Verkleidung, eine Zierleiste, eine Blendleiste, eine Blende oder ein Dekorationselement ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Verbundteils gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Verbundteil durch Hinterspritzen, Coextrusion, Pressen, Laminieren,

Hinterpressen oder Hinterschäumen sowie gegebenenfalls durch nachfolgendes Umformen hergestellt wird.

Zusammenfassung:

Ein Haftvermittler, der 2 bis 100 Gew.-% eines Copolymeren enthält, welches folgende Monomereinheiten enthält:

5

- a) 70 bis 99,9 Gew.-% an Monomereinheiten, die sich von vinyllischen Verbindungen herleiten, die ausgewählt sind aus Acrylsäurederivaten, Methacrylsäurederivaten und Vinylaromaten, sowie
- b) 0,1 bis 30 Gew.-% an Monomereinheiten, die eine funktionelle Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus einer Carbonsäureanhydridgruppe, einer Epoxidgruppe und einer Oxazolingruppe,

10

wird zur Herstellung eines Verbundes zwischen

- 15 I. einer Schicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. einem Teil aus einer ABS-Formmasse

verwendet.

h